APPARATUS AND METHOD FOR FORMING COATING FILM

Patent Number: JP4235283
Publication date: 1992-08-24
Inventor(s): HAYASHI SHIGENORI; others: 01
Applicant(s):: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD
Requested Patent: ☐ JP4235283
Application JP19900418694 19901231
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C16/50 ; C23C16/22 ; C23C16/30 ; C23C28/04
EC Classification:
Equivalents: JP2840700B2

Abstract

PURPOSE:To simply execute development of coating film under the atmospheric pressure by shutting out arc discharging space from the air with purge gas at the time of forming the thin film with decomposed product on the substrate by decomposing raw material gas with the arc discharge.
CONSTITUTION:Above the substrate 71 of polycarbonate, etc., a stainless steel- made electrode/purge gas nozzle 3 is coaxially set to outer periphery of a Ta- made center conductor 1. The purge gas nozzle 3 is a coaxial, cylindrical double structure and mixed gas of raw material gas 11 of methane gas, etc., and He 12, etc., is discharged into the nozzle 3 and the arc discharge is executed between the center conductor 1 and the nozzle 3 with a high frequency power source 51. At the same time, by discharging the purge gas 13 of N2, Ar, etc., from a purge gas injecting hole 6 in the nozzle, the arc discharging space 5 is shut out from the air, and radical by arc-discharging with magnetic flux in a solenoid magnet 61 at outer periphery of the nozzle 3 and a permanent magnet 62 below the substrate 71, directs to the substrate 71 direction and hard carbon film with decomposition of the methane gas is easily and efficiently formed on the substrate 71 under the atmosphere.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平4－235283

(43)公開日　平成４年(1992)８月24日

(51)Int.Cl.[5]		識別記号	庁内整理番号	Ｆ Ｉ	技術表示箇所
Ｃ２３Ｃ	16/50		7325－4K		
	16/22		7325－4K		
	16/30		7325－4K		
	28/04		7217－4K		

審査請求　未請求　請求項の数21(全　8　頁)

(21)出願番号　特願平2－418694

(22)出願日　平成２年(1990)12月31日

(71)出願人　000153878
株式会社半導体エネルギー研究所
神奈川県厚木市長谷398番地

(72)発明者　林　茂則
神奈川県厚木市長谷398番地　株式会社半導体エネルギー研究所内

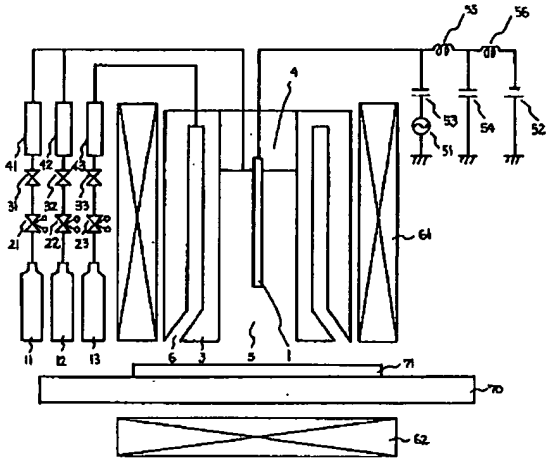
(72)発明者　山崎　舜平
神奈川県厚木市長谷398番地　株式会社半導体エネルギー研究所内

(54)【発明の名称】　被膜形成装置及び被膜形成方法

(57)【要約】

【目的】大気圧において被膜を形成する装置とその方法を提供するものである。

【構成】アーク放電空間において発生したラジカルが基板表面に達するまでの間、外気の影響を受けないようにアーク放電空間を包むようにパージガスで遮蔽を施したものである。また、磁場とバイアス電圧をプラズマに作用させることにより、該ラジカルが基板表面に到達し易くなり、到達したラジカルにより基板表面において被膜形成反応を促進させたものである。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】　被膜の形成されるべき基体に対して開口を有するアーク放電空間と該アーク放電空間を包むように配置したパージガスノズルを有する被膜形成装置であって、前記パージガスノズルから吹き出したパージガスが実質的に前記アーク放電空間を大気雰囲気より遮断することを特徴とする被膜形成装置。

【請求項2】　請求項1において、前記基体が平面もしくは凸面もしくは凹面であることを特徴とする請求項1記載の被膜形成装置。

【請求項3】　請求項1において、前記形成される被膜はダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン（DLC），BN，BC_x，BP，SiN_x，SiC，SiO_x，Al_2O_3，TaN，TaC，TaO，TiN，TiC，TiO，ZrN，ZrC，ZrO_2，HfC，HfN，VC，NbC，WCより選ばれた1種類の単一層もしくは2種類以上の複数層を積層した構成であることを特徴とする請求項1記載の被膜形成装置。

【請求項4】　被膜の形成されるべき基体に対して開口を有するアーク放電空間と該アーク放電空間を包むように配置したパージガスノズルを有する被膜形成装置であって、前記アーク放電空間に配置されたアーク放電電極に対して、アーク放電の維持に必要な電磁エネルギー以外の第二の電界を前記基体との間で印加する手段を有することを特徴とする被膜形成装置。

【請求項5】　請求項4において、前記基体が平面もしくは凸面もしくは凹面であることを特徴とする請求項4記載の被膜形成装置。

【請求項6】　請求項4において、前記形成される被膜はダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン（DLC），BN，BC_x，BP，SiN_x，SiC，SiO_x，Al_2O_3，TaN，TaC，TaO，TiN，TiC，TiO，ZrN，ZrC，ZrO_2，HfC，HfN，VC，NbC，WCより選ばれた1種類の単一層もしくは2種類以上の複数層を積層した構成であることを特徴とする請求項4記載の被膜形成装置。

【請求項7】　被膜の形成されるべき基体に対して開口を有するアーク放電空間と該アーク放電空間を包むように配置したパージガスノズルを有する被膜形成装置であって、前記アーク放電部と基板間の距離を一定に保つ様な制御機構を有することを特徴とする被膜形成装置。

【請求項8】　請求項7において、前記基体が平面もしくは凸面もしくは凹面であることを特徴とする請求項7記載の被膜形成装置。

【請求項9】　請求項7において、前記形成される被膜はダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン（DLC），BN，BC_x，BP，SiN_x，SiC，SiO_x，Al_2O_3，TaN，TaC，TaO，TiN，TiC，TiO，ZrN，ZrC，ZrO_2，HfC，HfN，VC，NbC，WCより選ばれた1種類の単一層もしくは2種類以上の複数層を積層した構成であることを特徴とする請求項7記載の被膜形成装置。

2

【請求項10】　被膜の形成されるべき基体に対して開口を有するアーク放電空間と該アーク放電空間を包むように配置したパージガスノズルを有する被膜形成装置を使用して、前記アーク放電空間に堆積される被膜の原料ガスをヘリウムとともに大気雰囲気の圧力とほぼ等しい圧力で導入し、前記原料ガスをアーク放電の電磁エネルギー、もしくは該アーク放電の電磁エネルギーにより生成されたヘリウムの励起子エネルギーにより活性化せしめ、前記パージガスノズルから吹き出したパージガスが実質的に前記アーク放電空間を大気雰囲気より遮断した状態で前記基体表面に被膜を形成するすることを特徴とする被膜形成方法。

【請求項11】　請求項10において、前記基体が平面もしくは凸面もしくは凹面であることを特徴とする請求項10記載の被膜形成方法。

【請求項12】　請求項10において、前記形成される被膜は、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン（DLC），BN，BC_x，BP，SiN_x，SiC，SiO_x，Al_2O_3，TaN，TaC，TaO，TiN，TiC，TiO，ZrN，ZrC，ZrO_2，HfC，HfN，VC，NbC，WCより選ばれた1種類の単一層もしくは2種類以上の複数層を積層した構成であることを特徴とする請求項10記載の被膜形成方法。

【請求項13】　被膜の形成されるべき基体に対して開口を有するアーク放電空間と該アーク放電空間を包むように配置したパージガスノズルを有する被膜形成装置を使用して、前記アーク放電空間に配置されたアーク放電電極に対して、アーク放電の維持に必要な電磁エネルギー以外の第二の電界を前記基体との間に印加することを特徴とする被膜形成方法。

【請求項14】　請求項13において、前記基体が平面もしくは凸面もしくは凹面であることを特徴とする請求項13記載の被膜形成方法。

【請求項15】　請求項13において、前記形成される被膜は、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン（DLC），BN，BC_x，BP，SiN_x，SiC，SiO_x，Al_2O_3，TaN，TaC，TaO，TiN，TiC，TiO，ZrN，ZrC，ZrO_2，HfC，HfN，VC，NbC，WCより選ばれた1種類の単一層もしくは2種類以上の複数層を積層した構成であることを特徴とする請求項13記載の被膜形成方法。

【請求項16】　被膜の形成されるべき基体に対して開口を有するアーク放電空間と該アーク放電空間を包むように配置したパージガスノズルを有する被膜形成装置を使用して、アーク放電部と前記基板間の距離を一定に保ちつつ被膜を形成することを特徴とする被膜形成方法。

【請求項17】　請求項16において、前記基体が平面もしくは凸面もしくは凹面であることを特徴とする請求

項16記載の被膜形成方法。

【請求項18】　請求項16において、前記形成される被膜は、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン（DLC），BN，BC_x，BP，SiN_x，SiC，SiO_x，Al_2O_3，TaN，TaC，TaO，TiN，TiC，TiO，ZrN，ZrC，ZrO_2，HfC，HfN，VC，NbC，WCより選ばれた1種類の単一層もしくは2種類以上の複数層を積層した構成であることを特徴とする請求項16記載の被膜形成方法。

【請求項19】　被膜の形成されるべき基体に対して開口を有するアーク放電空間と該アーク放電空間を包むように配置したパージガスノズルを使用する被膜形成方法において、該アーク放電空間の外周もしくは基板裏面もしくはその両方に磁石等磁場を発生させる機構を配置し、該磁場発生機構により任意の磁場を発生させ、該磁場によりプラズマを空間的に変形させることを特徴とする被膜形成方法。

【請求項20】　請求項19において、前記基体が平面もしくは凸面もしくは凹面であることを特徴とする請求項19記載の被膜形成方法。

【請求項21】　請求項19において、前記形成される被膜は、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン（DLC），BN，BC_x，BP，SiN_x，SiC，SiO_x，Al_2O_3，TaN，TaC，TaO，TiN，TiC，TiO，ZrN，ZrC，ZrO_2，HfC，HfN，VC，NbC，WCより選ばれた1種類の単一層もしくは2種類以上の複数層を積層した構成であることを特徴とする請求項19記載の被膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は大気圧に於て被膜を形成することのできる被膜形成方法と装置に関するものである。これにより、真空ポンプ等の排気装置を必要としない低コストの被膜形成装置を提供することができる。被膜は硬質炭素、窒化珪素、酸化珪素等の高硬度被膜を成膜することができ、これらの被膜は金属、プラスチック、ガラス、有機感光体等の表面硬質化、表面改質、反射防止等に応用することができ、その応用範囲は多岐にわたる。本発明はこれらの被膜を安価に、大量に生産する方法と装置を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、硬質炭素、窒化珪素、酸化珪素等の新機能材料被膜はプラズマCVD（化学気相合成法）法を利用して作成される場合が多く、これらの方法の殆どは減圧状態を利用する。減圧状態を用いることの主な利点としては①大気中に含まれる酸素等の不純物の影響が取り除かれる②プラズマの場合、安定な放電が広い領域で得られ易い③平均自由行程が長いため膜厚均一性やステップガバレッジを向上させ易い等があげられる。しかし、減圧状態を得るには高価な真空排気装置と真空状

態に耐える充分な強度を有した真空容器が必要である。

【0003】一般に不純物の混入を極度に嫌う半導体分野では性能を達成する必要があり、また付加価値の高い製品の価格に高価な設備償却費を転嫁させやすい事情もあるため、これら被膜は前述の如く減圧プラズマCVD法により作成されていた。一方、車輌用ボディー等の塗膜、金属、プラスチック、ガラス、有機感光体等の表面硬質化、表面改質、反射防止等の目的に薄膜を形成する場合には、さほどの高純度は要求されず、むしろ高価な設備を使用することによるコスト高が問題となる。即ち、性能とコストを最適化する必要がある。

【0004】一方、真空排気装置を必要としないプラズマ処理は一部知られており、エッチングに応用したものには特願平2－286883がある。これは、送流状態にあるヘリウムを主成分とするガスがほぼ大気圧に等しい圧力で充満された空間に交流の電界を印加し、前記ガスと前記ガス中に添加されたハロゲン系エッチングガスを電離して励起子を生成し、エッチングに供するものである。また、ヘリウムを主成分とするガスの放電を薄膜堆積に応用しようとするものが知られている。（第37回応用物理学関係連合講演会講演予稿集第2分冊28p－ZH－10）しかしながらこの研究は反応空間にヘリウムを主成分とするガスで置換する必要があるため、反応空間を一度真空に排気する行程を経ねばならない。

【0005】前述のように従来の減圧成膜方法はプラスチック、ガラス、有機感光体等の表面硬質化の為だけの処理または膜形成等の目的には高価であり、より安価な方法が求められていた。そこで、安価な成膜方法として大気圧での放電を利用した成膜方法が考えられている。この方法を用いれば以下のような利点がある。①真空排気の必要が無いため、高価な排気装置を必要としない。②従来真空排気に要した時間を省くことができるため、タクトタイムを短縮することができる。③高い圧力での成膜のため衝突時間が短く反応速度が速いため、成膜時間を短くすることができる。これらは何れも成膜装置を安価にし、タクトタイムを短縮できる要素であり、よって、成膜コストを下げることへの寄与が大きい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが大気圧での成膜では以下のような3つの問題が存在する。

【0007】第1の問題は大気成分の混入である。これは、放電空間に発生したイオン、ラジカル等が基体表面まで輸送されるまでの間に大気中の不純物、特に酸素と化合して、被膜に影響を及ぼす問題である。また、被膜の形成されつつある表面は活性であり、該表面に付着した酸素等の不純物は被膜の性能を低下させる原因となる。

【0008】第2の問題は放電空間が狭い領域に限られることである。一般に被膜を基体上に成膜する場合は広い面積に均一に成膜したいという要求がある。そのため

にはプラズマを広範囲に生成させねばならないが、大気圧での放電は粒子の平均自由行程が1μm以下と短く、電子とイオンの空間中での衝突による再結合（体積再結合）が多くなり、場合にもよるが放電領域は通常は数mm以上に広がらなくなる。

【0009】第3の問題は反応速度が速すぎる点にある。即ち、イオン、ラジカル等の衝突確率が高いために基体表面で被膜として成長する前に空間中で反応してしまい、粉となって基体上に析出してしまうことである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明はこれらの課題を解決するために、アーク放電空間をパージガスで包むように覆い、該アーク放電空間と基体の間にスパッタを生じるようなバイアスを印加し、さらに、プラズマにより活性化された原料粒子の基板への到達確率を均一にするため、また、バイアスによるスパッタの効果を均一にするため、放電部と基板間の距離を一定になるようにしたものである。また、放電部に磁場を作用させることによりプラズマ空間領域を制御し、被膜の均一性を向上させるものである。

【0011】本発明の被膜形成方法は大気圧で行うことによりコストの低減を計るものであり、排気装置を有しないことを特徴としている。また、本発明では大気圧下での放電の中でも特にアーク放電を用いる。アーク放電はプラズマ内の温度が数千Kと高いため、通常分解しにくいガスでも容易に分解する利点がある。そのため、未分解が原因の膜質の低下がなく、製膜速度も非常に高くなる。

【0012】放電空間に導入されるガスは被膜を形成する原料ガスと、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスよりなる緩衝ガスより構成される。緩衝ガスはプラズマにより活性化された原料ガス同志の衝突確率を減少させ、該原料ガスの空間中での反応を抑制する事により粉の発生を低減させる役割を持つ。また、不活性ガスは一般に電離電圧が高いためプラズマの温度がより高くなる。特にヘリウムを用いた場合はその電離電圧は最も高くなり、プラズマ内での分解効率は最も良くなる。尚、緩衝ガスに対する原料ガス濃度は50%以下、好ましくは20%以下が良い。

【0013】原料ガスは形成される被膜の種類により選択され、硬質炭素膜を形成する場合はメタン、エチレン、アセチレン、ベンゼン、メチルベンゼン等の炭化水素系ガス、及び4弗化炭素、4塩化炭素、フロロベンゼン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭素、ハロゲン化炭化水素系ガス、エタノール、メタノール等アルコール類等炭素を含み、室温1気圧においてある程度の蒸気圧を有するものであれば原則的には何でもよい。但し、該原料ガスの未反応分は大気中に放出されるのでアセチレン、ベンゼン等有毒物よりはメチルベンゼン、クロロベンゼン、エタノール等無害のものの方が望ましい。また、一分子中の炭素原子の多いものほど反応速度が速いという傾向があるので、メタンよりはエチレン、エチレンよりはアセチレンの方が望ましく、ベンゼン等芳香族系分子がより望ましい。さらに、成膜速度の有利性は原料ガスにハロゲン系元素が含まれる場合大きくなる。これは、ハロゲン系元素例えば弗素が、触媒的に作用し、炭化水素分子の水素をHFの形で引き抜き、よって、炭化水素分子が活性化されやすくなるためである。ハロゲン系元素は4弗化炭素、4塩化炭素、フロロベンゼン、クロロベンゼン等の炭素化合分子として供給されても、また、3弗化窒素、6弗化硫黄、6弗化タングステン、弗素ガス等の状態で供給されてもよい。尚、原料ガス中に窒素、ボロン、リン等のIIIV族元素を含んだガスを添加すると、硬質炭素膜は若干の導電性を示すようになり、静電気対策に有用な被膜を得ることができる。例えば、エチレン、メチルベンゼン等炭化水素ガスに3弗化窒素を添加すると成膜速度の高い、半絶縁体の（即ち静電対策の施された）硬質炭素膜を得ることができる。また、原料ガス中に水素を混合すると硬質炭素膜中の未結合手に水素がターミネートされ、また、未反応のsp、sp2結合が水素の作用によりsp3結合になり易く、そのため硬質炭素膜はより硬く、透明度も高くなる。

【0014】形成する被膜が窒化珪素の場合は原料ガスとしてシラン、ジシラン等シラン系ガス及び窒素ガス、アンモニアガス等窒素源を用いることができる。酸化珪素の場合はシラン系ガス及び酸素、N_2O等を用いることができる。また、Al，Ta，Ti，Zr，Hf，V，Nb，W等の金属の原料ガスとしてはメチル基、エチル基等を有した有機金属ガスを用いることが出来る。それら金属の酸化源としてはO_2，N_2O等、窒化源としてはN_2，アンモニア等、炭化源としてメタン、エチレン等の炭化水素、CO_2等を用いることが出来る。ボロン源としてはジボラン、リン源としてフォスフィンが使える。タングステン源として他にフッ化タングステンのごときハロゲン化物を用いることが出来る。ハロゲン系物質を用いると反応速度が速くなり、有利である。

【0015】また、反応中の成膜前駆体の衝突確率を低下させ、これにより粉の発生を抑制する目的で希ガスの他に水素ガスを緩衝ガスとして原料ガスに混合することもできる。

【0016】これら原料ガスは調圧器により1気圧より若干高く調圧され、同様に調圧された緩衝ガスと混合された後、反応空間に導入される。反応空間は中心に電圧を印加する第一の電極とその外側に同心円状に配置される接地電極で挟まれた空間である。該第一の電極と接地電極間に電界を加えると、まずグロー放電が発生し、更に電力を増加させるとアーク放電に移行する。アーク放電ではグロー放電に比べて電極間電圧は小さくなるが、これは電極での電子放出機構がグロー放電では二次電子

放出であるのに対しアーク放電では熱電子放出であるため、放電の陽光柱に対する電極の電位差がアーク放電では小さくなるからであり、一方電流値はアーク放電ではグロー放電に対し１００倍以上大きくすることが出来る。即ち、膜原料ガスラジカルの主に発生する陽光柱部分への電力の投入はアーク放電の方がより大きく、効率的に行うことができる。

【００１７】アーク放電の場合、電子放出機構は熱電子放出であるため、両電極の熱電子放出係数は大きい方が良い。温度が高いほど電子放出係数は大きくなるから、高温度でも安定なタングステン、タンタル等の高融点金属、ＬａＢ₆等のホウ化金属、酸化物導電体等が有用である。また、前記高融点金属、ホウ化金属、酸化物導電体等の表面に電子放出係数の大きな物質、即ち仕事関数の小さなＭｇＯ、ＣａＯ等の物質をコーティングすることも有効である。

【００１８】アーク放電に印加する電界は直流、交流どちらでも構わない。この場合はアーク放電は連続放電となるが、パルスもしくは矩形波変調された高周波を印加すると時間的に放電形態の変化するパルス放電となる。デューティーが５０％以下であると、アーク放電開始初期のプラズマとアフターグローの影響が大きくなり、連続アーク放電時とは違った性質を発生する。アーク放電開始初期はプラズマのインピーダンスが高く、よって、空間中に掛かる電圧は高くなる。即ち、プラズマ中の電子１個当りの得るエネルギーが大きく、電子温度は高くなる。この時プラズマ空間中に存在する原料ガスは効率よく励起される。次に、印加電力が停止したときよりプラズマはアフターグローとなるが、この時、空間に印加される外部電界は存在せず、空間内に存在する内部電界のみとなる。この内部電界もアフターグロー中のイオンと電子の再結合により急速に消滅してしまう。連続アーク放電では基体表面の微小な突部の電界集中により、選択的に膜成長が起こり、ピンホールやボイドの原因となっていたのがアフターグロー放電においては基体表面の微小な突部への電界集中は起こらず、よって、ピンホールやボイドのない良質な被膜が形成される。即ち、パルスもしくは矩形波変調された高周波を用いると効率よく活性化されたクラスター等成膜前駆体が均一に基体表面に付着するため、成膜速度の高い良質な被膜を得ることができる。また、パルス放電では電極が加熱されるまでのなだれ崩壊初期のみを選択的に利用することができるため電極の保護に対しても効果が生じる。尚、パルス周期はアフターグローの消滅する時間に等しい数ミリ秒程度が適当である。

【００１９】本発明のアーク放電空間の形状は最も簡単なもので同心円筒状とすることができる。前記外側に同心円状に配置される接地電極と前記中心部の第１電極間の隙間は５mm以下、好ましくは１mm以下とするのがよい。同心円筒状は例えて言えば点光源の如きもので、移動させなければ基体表面上に点状に被膜が形成される。よって広い面積の基体に被膜を均一に成膜しようとすれば、基体もしくは被膜形成装置を移動させる必要がある。基体が平面の場合は２軸駆動装置（Ｘ－Ｙテーブル）を組み合わせればよい。更にあと１軸追加して（Ｘ－Ｙ－Ｚテーブル）、コンピューター等で制御すれば任意の曲面に成膜することが可能である。

【００２０】使用するパージガスとしては、非酸化性の気体が使用される。例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン等が代表的である。これら気体の役目はアーク放電領域と大気成分の遮蔽であり、大気成分の内、特に酸素と反応空間を遮断し、これら大気成分がアーク放電によって形成される被膜中に混入することを防止するものである。このパージガスの導入方法としてはアーク放電領域を取り囲むように例えば前述の同心円状の膜形成装置の場合では、外側電極を取り囲むようにその外側に導出用のノズルまたは導出口を設け、アーク放電領域を取り囲むようにパージガスを導入する。この際、パージガスの量はアーク放電雰囲気ガスより相当多く導入され、かつパージガス自身が放電しないように、高めの圧力で導入することがよい。

【００２１】従来大気圧アーク放電の問題点である粉の発生は膜前駆体（クラスター）が基体表面に輸送される以前に、空間中で成長し、大きくなりすぎたものである。これを防止するには空間中での反応速度を落とす、イオン、ラジカル、膜前駆体等を被膜表面に積極的に輸送する、基板表面の反応速度を上げる、等の対策をこうじる必要がある。これら、対策の方法として磁場効果の利用、基板へのバイアスの印加がある。

【００２２】大気圧アーク放電によりできたアーク放電雰囲気ガスのプラズマ中の活性種を被膜形成用基体まで確実に輸送する為の工夫として、本発明では基体へのバイアス電界の印加とアーク放電プラズマへの磁界の印加を行う。プラズマに対して磁界を印加する手段としては種々の方法がある。例えば、アーク放電装置に対抗した位置の被膜形成用基体の背面に一般に知られている永久磁石を設置したり、アーク放電装置のアーク放電領域近傍にソレノイドコイルを設け磁界を印加すること、およびそれらの組み合わせがある。いずれの場合にも、印加される磁界の方向は常圧アーク放電によりできたアーク放電雰囲気ガスのプラズマ中の活性種を被膜形成用基体まで確実に輸送するようにこれらの磁場発生手段が設けられる。このプラズマへの磁場の印加は主として、スピンを持ったラジカル種、電子及びイオン化した活性種を基体の被膜形成面にまで到達させる作用として機能する。これにより、基体表面付近の活性種の密度が高められる。磁場の強さは強い方が良く、２００ガウス以上、好ましくは５００ガウス以上が良い。

【００２３】また、磁場の効果はラジカルの輸送だけでなく、プラズマの空間的な形状の制御に用いることも出

来る。これは、電子がサイクロトロン運動によって磁束に沿って放電空間より引き出され、プラズマの電気的中性条件を満たすためにイオンも同時に引き出されることにより、磁束に沿ってプラズマが変形する事を利用する。即ち、収束するような磁場を形成すればプラズマは収束し、発散磁場を形成すればプラズマを広げることができる。また、ある方向に曲げるような磁場を形成すればプラズマを曲げることが出来る。これにより、直方体の角や凹部、凸部のコーナー等プラズマの入りにくい部位にも被膜を形成することが出来る。

【００２４】一方、基体へのバイアス電界印加の方法としては、基体とアーク放電電極間に直流または高周波の電源によりバイアスを印加することがある。このバイアス電界によりプラズマ中のイオン活性種が基体側に引き寄せられ、基体付近では高エネルギーのイオンの密度が高められる。このイオンより原料ガスがエネルギーを受取りラジカル種の密度が基体付近で高められることになる。

【００２５】また、このバイアス電界により、イオンが基体に衝突する。この衝突によりイオンより基体にエネルギーが渡され、基体のごく表面に近い部分の温度が高くなり、被膜の基体との密着性が向上し、基体表面での膜形成の反応が促進される。即ち、バイアス電界により基体に移動されたイオンによって、基体加熱と同じ効果を実現することができる。尚、バイアス電界は基体と放電電極間の距離が変化すると基体に加わる電界の効果は著しく変化する。また、放電空間で発生したラジカルの密度は放電空間から遠ざかる程低下するから、基体表面でのラジカル密度は基体と放電電極間の距離に強く影響され、成膜速度等が変化する。その為、基体と放電電極間の距離は常に一定に保たれる必要があり、よって距離測定装置及び距離制御機構が必要である。

【００２６】バイアス電界の周波数はプラズマ中のイオン密度で決まるイオンプラズマ周波数より低い周波数である必要がある。イオンプラズマ周波数より低い周波数であればバイアス電界によりイオンは振動し、その運動エネルギーを基板に伝えられるからである。一般に１ＭＨｚ以下が適当である。

【００２７】これらの工夫により空間中で発生したラジカルは基板表面に確実に輸送され、また、基板表面での反応は促進されるため、粉の少ない（即ちピンホールのない）緻密な被膜が高い製膜速度で製膜されることになる。

【００２８】

【実施例１】本実施例では点状装置と該装置による被膜形成方法について述べる。図１に装置断面図およびガス系、電気系の系統図を同時に示す。中心導体（１）、パージガスノズル（３）は同軸に配置され、中心導体（１）は絶縁支持体（４）に支持されている。パージガスノズル（３）は外側接地電極も兼ねている。中心導体

（１）はタンタル、パージガスノズル（３）はステンレスで、中心導体（１）、パージガスノズル（３）ともにプラズマとの接触面には電子放出物質としてＭｇＯとＣａＯの混合物質をコーティングされ、絶縁支持体（４）はアルミナで構成されている。パージガスノズル（３）は同軸円筒２重構造になっており、２重構造の間にパージガスを約１気圧で導入し、吹き出し口（６）よりパージガスを噴出させる。吹き出し口（６）は外周方向に吹き出すように外向きになっている。中心導体（１）とパージガスノズル（３）の間でアーク放電が発生し、ラジカルを生成する。発生したラジカルは基板（７１）の方向にガス流によって運ばれるが、本発明では更にソレノイド（６１）及び永久磁石（６２）を各々装置外周及び基板ホルダー（７０）裏側に配し、ラジカルを磁束に沿って基板（７１）の方向に引き出している。中心導体（１）の外径は１mm、パージガスノズル（３）の内径は１．７mmである。また、アーク放電空間の長さは２０mmとした。基板（７１）はポリカーボネートを用い、常磁性体であるステンレス製の基板ホルダー（７０）の上に設置した。基板（７１）は積極的に加熱していない。アーク放電空間端から基板表面までの距離は１mmとした。

【００２９】アーク放電空間内に導入されるガスは原料ガスボンベ（１１）より調圧器（２１）により調圧され、ストップバルブ（３１）を介して流量制御器（４１）により流量を制御された原料ガスと、同様にヘリウムガスボンベ（１２）より調圧器（２２）により調圧され、ストップバルブ（３２）を介して流量性制御器（４２）により流量を制御されたヘリウムガスが混合され、アーク放電空間内に導入される。原料ガスボンベ（１１）には水素ガスでバランスされた１０％メタンガスが充填されている。ヘリウムと原料ガスの混合比は９９対１とした（原料ガス１％）。ヘリウムと原料ガスの総流量は１００ｓｃｃｍである。

【００３０】中心導体（１）に供給される電力はブロッキングコンデンサ（５３）を介して高周波電源（５１）より供給される。電源周波数は５０ｋＨｚ、実効投入電力は１００Ｗとした。また、本発明の特徴であるバイアス電圧をバイアス電源（５２）より高周波阻止コイル１（５５）、高周波阻止コイル２（５６）を介して印加した。バイパスコンデンサ（５４）は高周波阻止コイル１（５５）を通過した高周波電力を逃がし、バイアス電源（５２）を保護する役割を持っている。本実施例では印加したバイアスは直流とし、電圧は基板ホルダーに対して－１００Ｖとした。

【００３１】パージガスはボンベ（１３）より調圧器（２３）により調圧され、ストップバルブ（３３）を介して流量制御器（４３）により流量を制御されてパージガスノズルに供給される。本実施例ではパージガスは窒素を用いた。流量は１０００ｓｃｃｍである。

11

【0032】前述のような装置と方法によりポリカーボネート基板上に硬質炭素膜が成膜された。被膜の成膜速度はアーク放電領域開口部の直下で1．0μm／minと大変高い値でありながら、粉の発生は殆ど無く、ピンホールの少ない良質な膜であった。尚、微小押し込み硬度計による硬度測定値は約3000kgf／mm² であり、分光透過率測定における可視域での透過率は90%以上とほぼ透明に近いものであった。また、FT－IR、ラマン分光測定等によれば、sp3結合とsp2結合の比は1．6対1とダイヤモンドに近い構造を有していることが分かった。

【0033】尚、本実施例では被膜形成装置を移動させることはしなかったが、平面上を等速度で走査させれば、大面積の基板にも均一に被膜を形成できることは言うまでもない。

【0034】『比較例1』

【0035】本比較例では実施例1における磁場のない場合について述べる。成膜等の条件は磁場のないことを除き実施例1と同じである。この方法による形成された被膜は比較例1と比べて硬度測定値、透過率は殆ど変わらないものの、成膜速度は若干小さくなり、粉の発生が多く見られた。

【0036】『比較例2』

【0037】本比較例では実施例1におけるバイアスのない場合について述べる。成膜等の条件はバイアスのないことを除き実施例1と同じである。この方法による形成された被膜は比較例1と比べて硬度は減少し、透過率は向上した。また、粉の発生は『比較例1』同様多く見られた。成膜速度の変化は見られなかった。

【0038】『比較例3』

【0039】本比較例では実施例1におけるパージガスのない場合について述べる。成膜等の条件はパージガスのないことを除き実施例1と同じである。この方法による形成された被膜はアーク放電領域開口部の直下に僅か

12

に被膜が形成されたのみで、成膜速度は10分の1程度に低下した。これは酸素の混入により外周部近傍の被膜がエッチングされたものと思われる。尚、硬度、透過率に変化は見られなかった。

【0040】

【発明の効果】大気圧においてヘリウムを主成分とするガスをアーク放電せしめ、該ガス中に原料となるガス（硬質炭素膜の場合はメタン、水素等）を混合し、同時に該アーク放電を包むように窒素等でパージを行い、磁場とバイアス電圧を加えることにより、従来粉の発生が著しくまた成膜速度が遅かったのが、粉の発生もなく、成膜速度の高い良質の被膜を形成することが可能となった。

【0041】また、実施例では述べなかったが、凹部の存在する表面でも、その部分に特に強く磁場を作用させることにより、凹部の底や角においてもステップカバレッジのよい膜が形成できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】同軸円筒状被膜形成装置の断面図とガス及び電気系の系統図を示す。

【符号の説明】

1　中心導体
3　パージガスノズル
4　絶縁支持体
61　ソレノイド磁石
62　永久磁石
11　原料ガスボンベ
12　ヘリウムボンベ
13　パージガスボンベ
51　高周波電源
52　バイアス電源
61　ソレノイド磁石
62　永久磁石
71　基板

【図1】

